This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-222219

(43)Date of publication of application: 30.08.1996

(51)Int.CI.

H01M 4/58 HO1M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number: 07-025069

(71)Applicant:

YUASA CORP

(22)Date of filing:

14.02.1995

(72)Inventor:

INAMASU TOKUO

KURIYAMA KAZUYA

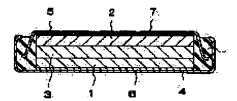
IGUCHI TAKAAKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a nonaqueous electrolyte battery which has an excellent preserving property and large energy density, by covering a center layer which consists of a compound to store and discharge an alkaline metal, by a surface layer which consists of compound different from the center layer.

CONSTITUTION: The surface of a center layer consisting of compound which can store and discharge alkaline metal reversely is covered by a surface layer consisting of at least one sort of compound different from the center layer, to form a positive electrode active material. This positive electrode 1 is pressure contacted to a positive electrode can 4 attaching a positive electrode collector 6. On the other hand, a negative electrode 2 is pressure contacted to a negative electrode can 5 through a negative electrode collector 7. A nonaqueous electrolyte battery is formed by using the positive electrode 1, the negative electrode 2, electrolyte liquid, and a separator 3. The compound of the center layer of the positive electrode active material is made by oxide having at least the α-NaFeO2 structure or oxide having a spinal structure. As compound to form the surface layer, metal oxide, boride, carbide, or the like is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許州關公開番号

特開平8-222219

(44) 公開日 平成8年(1990) 8月30日

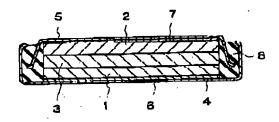
(51) int Cl. ' H 0 1 M	4/58 4/02 10/40	被別記号	庁内整理番号	FI HOIM 4/58 4/02 10/40			技術表示循所 C ス	
			•	农憩室 鲁	灾帽 未	前北京の数11	01.	(全4日)
(21)山蘭番貝	}	特閣 平7 − 25069		人居进([17]	000000088 株式会社ユアサコーポレーション			
(22)出願日		平成7年(1995) 2	月14日	(72) 発明者	稲益 (大阪府)	馬機市域所町 8 密線 高機市域西町 6 一ポレーション	番6号	株式会社二
				(72) 奈耶著	大阪府	和報 高機中線画町 6		株式会社工
	-	•		(72)発期者	大阪府	強明 高槻市城西町 (ーポレーション		株式会社ユ
				_				

(EA) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【目的】 保存特性に優れ、エネルギー密度の大きい長寿命の非水電解電電池を提供することを目的とする。

【構成】 アルカリ金属を可薄的に吸磁放出可能な化合物からなる中心層と、中心層を構成する化合物とは異なる少なくとも一種以上の化合物からなる表面層で形成されている正極活物質を用いる非水電解質電池とすることで、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 】】 アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な 化合物からなる中心層と、中心層を構成する化合物とは 呉なる少なくとも一種以上の化合物からなる表面層で形 成されている正価活物質を用いることを特徴とする非水 **地服實面池**。

【請求項2】 前記アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可 能な化台物が、α-NaFeO、構造を有する酸化物又 はスピネル構造を有する酸化物である調求項 1 記載の非 水屯附質電池。

【請求項:】 前記α-NaFeO、機治を有ずる酸化 物が、LICo0、である請求項2記載の非永電解費電

【頭求項1】 前記は NaPaO。構造を有する酸化 物が、LiNiO。である請求項2記載の非水電解質電

【請求項5】 前記スピネル構造を有する酸化物が、し i Mn. O。である請求項2記載の非水電解質電池。

【調求項6】 前記表面層を形成する化合物が、金属酸 化物义は金属複合酸化物である額末項1記載の非水電解 20 黄電池。

【請求項?】 前記表面暦を形成する化合物が、ホウ化 物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求収8】 前記表面層を形成する化合物が、炭化物 である諸求項]記載の非水量解質電池。

【請求項 9 】 前記表面層を形成する化合物が、空化物 である精束項」記載の非水電解質電池。

【翻末項10】 前記表面層を形成する化合物が、クイ 化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項】1】 前記表面層を形成する化合物が、単一 30 金属又は合金である請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【序案上の利用分野】不発明は非水電解質電池に関する もので、さらに詳しくはその正極活物質に関するもので ある.

[0002]

『荷米の技術』近年、高エネルギー密度化のために作動 鉱圧が4 V前役を示す活物質や長寿命化のために負極な 炭素材料を用いる電池などが汁用を集めている。長海命 化のため負種に炭素材料を用いる場合であっても、 正極 の作動電圧が高いものでなければ高エネルギー密度電池 が得られにくいくいうことかろしiCoO;やLiNi O, 等の、LiMO, C示される層状構造を有する酸化 物をかばしiMn。O、等の、LiM。O、で示される スピネル構造を有する酸化物が提案され、すでは一部実 用化されている。

[00031

【発明が解決しようとする課題】上記のようなα-Na F o O₂ 相差も有する酸化物、またはスピネル精質を有 50 O₂ 、 Li T i C₂ 、 T i O₃ T i , O₄ 、 T i

する既化物は、その表面が活性であるため、充電末期に 表面で電解板の分解や、混入水分との反応により、自己 故電することが知られている。例えば、電解液の分解で はガス発生が生じ電池の彫れや、電池内部抵抗の増入に より概器の破損や十分な特性が得られないという問題が 生じた。

【0004】また、上記のようなアルカリ含有型の酸化 物が水分によって分解した生成物は、強アルカリ性であ り、電解液やバインダーを分解し充放電効率やサイクル による容量の低下が起とる。との水分による強アルカリ 生成反応は不可逆であり、一旦水分との反応が超これ ば、半なる小分除去では強アルカリ収分を除くことがで きない。その上、この問題を解決するには、水分管理を 十分に行う必要があるが、その実施には電池組立工程を 乾燥空気雰囲気下で行う必要があり、コスト高につかが 죠.

【① ① 0 5 】一方、上記のような正極活物質は通常電子 伝導性に乏しく、正極活物質以外にカーボンブラック等。 の導電剤を添加することが必要であった。したがって、 医師の活物質定填密度を上げられず単位重量及び単位体 検当りの容量が低下するという問題もあった。

[0006]

【課題を解決するための手段】本契明は上記問題点に鑑 みてなされたものであって、その日的とするところは、 保存特性に優れた、エネルギー密度の人きい長寿命の非 水電解質電池を提供することにある。

【0007】 上記課題について鋭悪検討した結果、問題 点を解決する手段として、アルカリ金属を可逆的に吸歴 放出可能な中心層化合物の表面を、電解液や水分に不活 性で、かつ、電子伝導性、イオン伝導性を有するような 表面層を形成する化合物で覆われた活物質を用いること で、上記のような問題が解決できることが分かった。た だし、本明細書で表記される表面層と、中心層化合物は 単に別化合物を接触させた。例えば混合による付着とは 笠かる

【0008】また、本発明中でいうアルカリ金属を可逆 的に吸蔵放出可能な化合物が、少なくともa-NaFe O, 保造まかはスピネル構造を有する酸化物であり、 具 体的には α -N α FeO, 構造またはスピネル構造を有 10 する酸化物として、LiNiO, LiCoO。、Li Ni... Co. O. 、L. Ma. O、特が多げられる が、これらに限定されるものではない。

【0009】表面層を形成する化合物が金属酸化物、余 属複合酸化物、よう化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、 金属または合金であるり、具体的には、表面機を形成す る全国酸化物、金属複合酸化物としてCoO、Cェ

O2 . Fc, O4 . Fe, O, . In, U, . Ir

O, MnO, Mn, O, MoO, NbO, Nb O. . OsO, . PiO, . ReO, . ReO, . Ru

【0010】正極活物質を、中心層と一種以上の表面層を形成する方法としては、無所以より表面に疾患付ける方法、化学的に活物質表面を処理する方法、電気化学的に活物質表面に折出させる方法、蒸着により表面をコートする方法、微樹末に機械的エネルギーを与えて中心層となる化合物に強固な表面融合を超るさせる方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。【0011】

【作用】本品明の止極活物質は、アルカリ金属を可逆的
に吸蔵放出可能な活物質の表面にその活物質とは異なる
化合物が形成されている。つまり、活物質の活性な表面
が活物質とは異なる化合物で覆われていることで、電解
被や監解級の混入水分との直接的な反応が抑えられ、そ
の結果自己放電が抑制される。さらに充電末期に起こる
電解液の分解も抑制されることで、ガス発生に伴う電池
の助れがみられず、電地内部が取り増大しない。よっ
て、この電池を使用した場合の機器の破損を防ぐととが
でき、安定した特性が得られる。また、水との反応によ
って生じる強アルカリ性の分解生成物も抑制されるの
で、電解液やバインダーの分解が抑制され、この結果充
気電容量が大きく、充放電効率やサイクル特性も向上する。

【0012】さらに、電子伝導性の化合物を表面に配置することで、粒子間の電子伝導性が向上する。したがって、導電剤の添加量を減らすまたは無くすることができ、単位重量及び単位体摂当りの容量が向上する。 【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について以下に説明する。

【0014】(実施例1)ド極活物質の中心層となる化合物の合成として、層状構造を有するリチウム複合酸化物であるしiNiO。の場合を例にとる。しiOll・H。0、NiCO。とをしi:Niのモル比が1。03:1、00となるように神風、混合し、歴象中、750℃で20時間規成した。焼成後、5重量%のIrO。微粉末に擬核的エネルギーを与え上記中心層化合物表面に融合し下極活物質とした。得られた止極活物質の表面に「rO。層が確認された。

【0015】この正極活物質を用いて次のようにしてコ イン型リチウム二次電池を試作した。正極活物質とアセ チレンプラックとポリナトラフルオロエチレン粉末とを **軍量比80:18:4で混合し、トルエンを加えて | 分 泥鍬した。これをローラープレスにより厚みロ、8mm** のシート状に成形した。そのローラープレスについては 大気中で行った。との正価シートの充填率は34%であ った。次にこのシートを直径IBmmの円形に打ち抜き 滅圧下200℃で15時間熱処理し正極1を得た。正極 1は正極果電体6の付いた正極缶4に圧着して用いた。 負極2は、厚み0. 3 mmのリチウム箱を直径15mm の円形に打ち扱き、負債集置体/を介して負益缶5に圧 着して用いた。エチレンカーボネートとジェチルカーボ ネートとの体情比1:1の混合給剤にLiPF。を1m 01/1溶解した電解液を用い、セパレータ3にはボリ プロピレン製做多孔膜を用いた。上記正極、自極、電解 被はびセパレータを用いて直径20mm、厚さ1.6m mのコイン型リチウム電池を作製した。この竜心をA l とする。

【0016】(実施例2)正極活物製とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレン初末とを重量比で84:2:4で混合する以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。この電池をAソとする。この電池に用いた正極シートの充填率は53%であった。

【0017】(突旋例3)焼成後 JrO、 協材末を機械 的エネルギーを与えて融合する代わりに、 TrB、 微粉 木を融合すること以外は上記表応例1と同様にして電池 を作製した。 得られた正極活物質の表面には、 TrB, 層が確認された。この電池をASとする。

30 【0018】(実施例4)焼成後1 r ()。微粉末を極極的エネルギーを与えて融合する代わりに、TiC微粉末を融合すること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正個活物質の表面には、TiC層が確認された。この電池をA4とする。

[0019] (実施例5) 焼成後1rO, 微粉末を機械 的エネルギーを与えて融合する代わりに、TiN機粉末 を融合すること以外は上記契施例1と同様にして電池を 作製した。得られた正極活物質の表面には、TiN層が 確認された。この電池をA5とする。

0 【0020】(実施例6)焼放後】rO、機材未を機械 的エネルギーを与えて融合する代わりに、TiSi, 機 粉末を融合すること以外は上記実施例1と同様にして電 池を作製した。得られた正便活物費の表面には、TiS i, 層が確認された。この強祉をAfiとする。

【10021】(実施例7)焼成後1 r O、微粉末を機械的エネルギーを与えて融合する代わりに、活物質焼成的に下e, O。を5重里%添加し、LiNiO, 表面に焼き付ける毎以外に上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質の表面には、Fe, O。層が50 確認された。この電池をA7とする。

【0022】(夾施例8)原放後 1 r O、 協物末を機械 的エネルギーを与えて融合する代わりに、活物質焼成 後、金を蒸蓄するとと以外は上記実施例1と同様にして 電池を作製した、得られた正極活物質の表面には、 A 11 層が確認された、この電池をA 9 とする。

【0023】(比較例1)焼成皮無処理のまま正価活物質とすること以外は上記実施例1と同様にして遙池を作製した。この截他に用いた正極シートの充填率は35%だった。

* B 1 を用いて充放電サイクル試験を行った。試験条件は、充電電流3mA、充電終止低、電サイクル試験を行った。試験条件は、充電電流3mA、充電終止電圧4.2V.放電電流3mA、放電終止電圧3.0Vとした。さらに、充電末状態で常温30日間保存し、その容量保持率、及び電池の影れを測定した。 【0025】これら作製した電池の充放電試験、及び容

量保持率の結果を表 1 に示す。 【0020】

[0024] このようにして作製した電池A1~A9、*10 [表1]

電池	カイクル(m 充電容量放電	(h) 10サ 存置 充電客	イクル(pAh) 量放電容配	容量保持率(%)	膨れの有無
A1 A234 A50 A65 AA91	00000000000000000000000000000000000000	200899999 9966555559999	2002020204 20020202020	1284544461BC 9999999997	紙無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無無

【0027】表1から分かるように本発明による電池A 1~A 9 は比較電池B 1 に比べて30日間保存後の容量保持平が優れている。つまり、活物質の活性な表面が活物質とは異なる化合物で積われていることで、電解液や電解液の混入水分との直接的な反応が迎えられた平が分かる。また、30日間保存後の電池の膨れが見られたいるとで、充電末期に起こる電解液の分解が抑えられ、ガス発生が起こうなかった事が何える。また、電池A 1~A 9 は比較電池B 1 に比べて初期充放電容量が大きく、元取電効率も優れている。また、10サイクル後の容量 30の減少が小さかった。つまり、水との反応によって生じる強アルカリ性の分解性成物が抑制され、電解液やパインダーの分解が抑えられ、との結果充放電容量が大きく、充放電効率やサイクル特性も向上したと考えられる。

【0028】またA1、A2、及びB1を比べると、充填率が同上し、その結果充放電容量が増大することが分かる。つまり、表面層が拉丁間の電子伝導を助け、導電剤なしても十分な特性が得られ、単位体積当りの容量が同じすることが分かる。

【0028】なお、本発明は上記実施例に記載された活※

※物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限定されるものではない。また、負極に炭素材料を用いるものや、電解質、セパレータの代わりに関体電解質を用いるものなどにも適用可能である。

[0030]

【発明の効果】本発明は上述の如く様成されているの て、保存特性に使れ、エネルギー密度の大きい、長寿命 の非水電解質電池を提供できる。

0 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1 に係るコイン型リチウム二次 電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 宜柳
- 3 セパレータ
- 4 正極缸
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 7 负極集竜体
- 8 絶縁パッキング

(**2**1)

